



PCT

 WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM

 Internationales Büro

 INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE

 INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<p>(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ :</p> <p style="margin-left: 20px;">C08L 79/04, 79/06, H01M 8/10, 8/02, C08L 71/00, B01D 71/62, 71/80, C08L 81/06</p>	A2	<p>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/54407</p> <p>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 28. Oktober 1999 (28.10.99)</p>
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP99/02755</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 16. April 1999 (16.04.99)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: 198 17 374.1 18. April 1998 (18.04.98) DE</p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): UNIVERSITÄT STUTTGART [DE/DE]; Lehrstuhl und Institut für Chemische Verfahrenstechnik, Böblinger Strasse 72, D-70199 Stuttgart (DE).</p> <p>(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): KERRES, Jochen [DE/DE]; Werner-Voss-Weg 12, D-70619 Stuttgart (DE). ULRICH, Andreas [DE/DE]; Braungartweg 12, D-73734 Esslingen (DE). HÄRING, Thomas [DE/DE]; Aixheimer Strasse, D-70619 Stuttgart (DE).</p> <p>(74) Anwälte: JÖNSSON, Hans-Peter usw.; Von Kreisler Selting Werner, Deichmannhaus am Dom, D-50667 Köln (DE).</p>	<p>(81) Bestimmungsstaaten: AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).</p> <p>Veröffentlicht <i>Ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts.</i></p>	
<p>(54) Title: ENGINEERING IONOMERIC BLENDS AND ENGINEERING IONOMERIC BLEND MEMBRANES</p> <p>(54) Bezeichnung: ENGINEERING-IONOMERBLENDS UND ENGINEERING-IONOMERBLENDMEMBRANEN</p> <p>(57) Abstract</p> <p style="margin-left: 20px;">The invention relates to novel compatible binary and tertiary cation exchange polymer and anion exchange polymer acid base blend membranes.</p> <p>(57) Zusammenfassung</p> <p style="margin-left: 20px;">Gegenstand der Erfindung sind neue kompatible binäre und ternäre Kationenaustauscherpolymer- und Anionenaustauscherpolymer-Säure-Base-Blendmembranen.</p>		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland			TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko		
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CM	Kamerun			PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

ENGINEERING-IONOMERBLENDEN UND ENGINEERING- IONOMERBLENDMEMBRANEN

5 Gegenstand der Erfindung sind neue kompatible binäre und ternäre Kationenaustauscherpolymer- und Anionenaustauscherpolymer-Säure-Base-Blendmembranen.

10 Gegenstand der Erfindung ist des weiteren der Einsatz dieser binären und ternären Ionomerblendmembranen in Elektromembranprozessen wie Polymerelektrolytmembran-brennstoffzellen (PEFC), Direktmethanolbrennstoffzellen (DMFC) und Elektrodialyse und in anderen Membranprozessen wie Dialyse- und Umkehrosmose, Diffusionsdialyse, Gaspermeation, Pervaporation und Perstraktion.

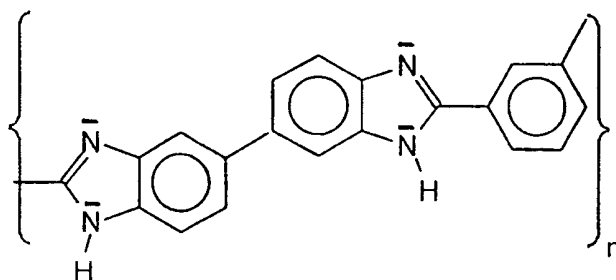
15 Für Anwendungen von Ionomermembranen wie Polymerelektrolytmembran-brennstoffzellen (PEMFC), Direktmethanolbrennstoffzellen (DMFC), Polymerelektrolyt-membranelektrolyse (PEM-E) ist eine große chemische, mechanische und thermische Stabilität der Membran notwendig. Als bislang einziges
20 verfügbares kommerziell verfügbares Ionomer erfüllt das perfluorierte Ionomer Nafion® (Grot, W. G.: Perfluorinated Ion-Exchange Polymers and Their Use in Research and Industry, Macromolecular Symposia, 82, 161-172 (1994)) die hohen Anforderungen an die chemische, mechanische und thermische Stabilität (Ledjeff, K.; Heinzl, A.; Mahlendorf, F.; Peinecke, V.: Die reversible Membran-
25 Brennstoffzelle, Dechema-Monographien Band 128, VCH Verlagsgesellschaft, 103-118 (1993)). Jedoch weist es diverse Nachteile auf, die die Suche nach Alternativmaterialien notwendig machen:

Es ist sehr teuer (DM 1400.-/m²). Das sehr komplexe Herstellverfahren beinhaltet hochtoxische Zwischenstufen (siehe Grot, W. G.). Die Umweltverträglichkeit von
30 Nafion® ist kritisch zu bewerten: als perfluoriertes Polymer ist es schwer abbaubar. Die Recyclierbarkeit von Nafion® ist fraglich.

Bei Versuchen der Anwendung von Nafion® in Direktmethanol-Brennstoffzellen (DMFC) wurde festgestellt, daß es besonders bei Verwendung von reinem Methanol eine sehr hohe Methanol-Permeabilität aufweist (Surampudi, S., Narayanan, S. R.; Vamos, E.; Frank, H.; Halpert, G.; LaConti, A.; Kosek, J.; Surya Prakash, G. K.; Olah, G. A.: Advances in direct oxidation methanol fuel cells, J. Power Sources, 47, 377-385 (1994)) was die Energieeffizienz der DMFC durch Mischpotentialbildung stark verschlechtert.

Als Alternativmaterialien für die perfluorierten Ionomere kommen Arylhauptketten-Ionenaustauscherpolymere wie sulfoniertes Polyethersulfon (Nolte, R.; Ledjeff, K.; Bauer, M.; Mülhaupt, R.: Partially Sulfonated poly(arylene ether sulfone) - A Versatile Proton Conducting Membrane Material for Modern Energy Conversion Technologies Journal of Membrane Science 83, 211-220 (1993)) und sulfoniertes Poly(etheretherketon) (Helmer-Metzmann, F.; Ledjeff, K.; Nolte, R., et al.: Polymerelektrolyt-Membran und Verfahren zu ihrer Herstellung EP 0 574 791 A2) in Betracht, die als Nachteil jedoch eine hohe Sprödigkeit bei Austrocknung aufweisen, was für ihre Anwendung beispielsweise in Membranbrennstoffzellen ungünstig ist.

Bei der Suche nach thermisch und mechanisch hochstabilen Polymeren stößt man auf Polyimide, Imidazol enthaltende Polymere und Benzimidazole, die wie das Polybenzimidazol PBI Poly[(2,2'-m-phenylen)-5,5'-bibenzimidazol] der allgemeinen Formel:



und das Polyetherimid Poly[2,2'-bis(3,4-dicarboxyphenoxy)phenylpropan-2-

Phenylen-Bisimid] exzellente thermische Stabilitäten zeigen (Musto, P.; Karasz, F. E.; MacKnight, W. J.: Fourier transform infra-red spectroscopy on the thermo-oxidative degradation of polybenzimidazole and of a polybenzimidazole/polyetherimide blend, Polymer, 34(12), 2934-2945 (1993)).

5

Polybenzimidazole können mittels verschiedener Methoden sulfoniert werden. Ein möglicher Weg ist folgende Reaktionsfolge (Gieselman, M. B.; Reynolds, J. R.: Water-Soluble Polybenzimidazole-Based Polyelectrolytes, Macromolecules 25(18), 4832-4834 (1992):

10

1. Deprotonierung des Imidazol-N-H mit LiH in DMAc
- 2a. Reaktion des deprotonierten Polymers mit Propansulton zum Polybenzimidazol-N-Propansulfonat
- 2b. Reaktion des deprotonierten Polymers mit Na-4-(bromo

15

methyl)benzolsulfonat zum Polybenzimidazol-N-Benzylsulfonat.

20

In einem Patent ist ein weiterer Weg zum Erhalt von sulfonierten Polybenzimidazolen beschrieben (Sansone, M. J.; Gupta, B.; Forbes, C. E.; Kwiatak, M. S.: Sulfalkylation of Hydroxyethylated Polybenzimidazole Polymers US 4,997,892) der folgende Reaktionsfolge beinhaltet:

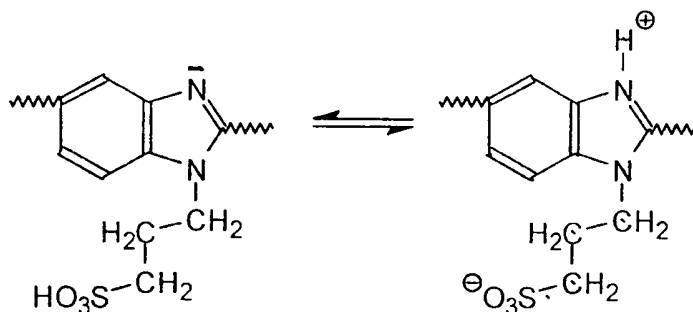
25

1. Reaktion von Polybenzimidazol an der N-H-Gruppe des Imidazolrings mit Ethylencarbonat in einem dipolar-aprotischen Lösungsmittel wie N-Methylpyrrolidinon zum hydroxyethylierten Polybenzimidazol N-(CH₂)₂OH
2. Deprotonierung der OH-Gruppe des hydroxyethylierten Polybenzimidazols mit einer geeigneten Base zum hydroxyethylierten Polybenzimidazol-Anion N-(CH₂)₂O⁻
3. Reaktion des hydroxyethylierten Polybenzimidazol-Anions N-(CH₂)₂O⁻ mit einem Sulton, z. B. Propansulton, zum sulfoalkylierten Polymer N-(CH₂)₂O(CH₂)₃-SO₃⁻.

30

Es hat sich gezeigt, daß die exzellente thermische Stabilität von

Polybenzimidazolen mit diesen Sulfonierungsmethoden zum Teil erhalten bleibt (siehe Gieselman et al.). Für manche Anwendungen der erwähnten sulfonierten Polybenzimidazole, wie zum Beispiel für ihren Einsatz in Membranbrennstoffzellen kann es jedoch von Nachteil sein, daß sie -CH₂-Gruppen aufweisen, die zu einer schlechteren Oxidationsstabilität als bei rein aromatischen sulfonierten Polymeren führen. Außerdem können die sulfonierten Polybenzimidazole in der protonierten Form innere Salze bilden, die die Protonenleitfähigkeit gemäß dem folgenden Reaktionsschema



herabsetzen. Desweiteren können die sulfonierten Polybenzimidazole durch Störung der Kettenkonformation durch den Substituenten einen Teil ihrer mechanischen Stabilität verlieren.

Polybenzimidazol kann mittels folgender Methode unter Erhalt eines gegebenenfalls wasserlöslichen Anionenaustauscherpolymers an beiden Imidazol-N alkyliert werden (Hu, Ming; Pearce, Eli. M.; Kwei, T.K.: Modification of Polybenzimidazole: Synthesis and thermal stability of Poly (N₁-methylbenzimidazol) und Poly (N₁, N₃ – Dimethylbenzimidazol) Salt Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, 31, 553-561, 1993):

1. Deprotonierung des Imidazol-N-H mittels LiH zum N-Li-Salz in DMAc oder NMP
2. Alkylierung des Li-Salzes \approx N-Li mit Methyljodid zu \approx N-CH₃

3. Reaktion des methylierten Polybenzimidazols mit einem Überschuß an Methyljodid bei 80°C unter Erhalt von Poly-(N1,N3-Dimethylbenzimidazolium)-Dijodid.
- 5 Der Nachteil dieses Poly-(N1,N3-Dimethylbenzimidazolium)-Jodids ist seine schlechte thermische Stabilität (Thermogravimetrie: Beginn Gewichtsverlust bei 180°C (Aufheizgeschwindigkeit 10°/min)). Dieser Gewichtsverlust kann mit der Abspaltung von Methyljodid unter Bildung des monomethylierten Polybenzimidazols und damit Verlust der Anionenaustauschereigenschaften des
- 10 Polymers erklärt werden.

In der Patentliteratur findet sich eine Arbeit, bei der Blends/Mischungen aus niedermolekularen nichtwässrigen Amphoteren und hochmolekularen Säuren (Protonendonatoren) bzw. hochmolekularen Amphoteren und niedermolekularen

15 Säuren beansprucht werden (Kreuer, K. D.; Fuchs, A.; Maier, J.; Frank, G.; Soczka-Guth, Th.; Clauß, J.: Protonenleiter mit einer Temperaturbeständigkeit in einem weiten Bereich und guten Protonenleitfähigkeiten, DE 196 32 285 A1). Dabei sind die Amphotere heterocyclische und heteroaromatische N-haltige Verbindungen, darunter u. a. auch Imidazol bzw. Benzimidazol oder Imidazol bzw.

20 Benzimidazol enthaltende organische niedermolekulare, oligomere oder hochmolekulare Verbindungen, die als Protonensolvens wirken, wobei die im System vorhandenen Säuren die Protonendonatoren für die Amphotere sind. „Protonensolvens„ bedeutet, daß die Protonen über die Amphoteren-Moleküle oder -Gruppen geleitet werden.

25 In DE 196 32 285 A1 werden als Anwendungsbeispiele nur die Herstellung und Charakterisierung von Blends aus sulfonierten Polyetherketonen und Imidazol bzw. Pyrazol präsentiert, wobei die Blends mit 10 Imidazol- bzw. Pyrazolmolekülen die besten Protonenleitfähigkeiten zeigen. Die gute

30 Protonenleitfähigkeit dieser Blends ist vermutlich darauf zurückzuführen, daß die Imidazol- bzw. Pyrazolmoleküle in der Polymermatrix hochbeweglich sind. Diese hohe Beweglichkeit der niedermolekularen Heterocyclen birgt die Gefahr, daß diese u. U. wieder aus der sauren Polymermatrix ausgetragen werden können, insbesondere wenn sie im molaren Überschuß gegenüber den

35 Säuregruppierungen vorliegen, und insbesondere bei Temperaturen von größer

200-250°C (Siedetemperatur Imidazol: 256°C; Siedetemperatur Pyrazol: 186°C). Beispiele der Protonenleitfähigkeiten von Blends aus hochmolekularen polymeren Säuren und hochmolekularen Imidazol- oder Pyrazolgruppen enthaltenden Polymeren werden in DE 196 32 285 A1 nicht gegeben. Die wasserfreie Protonenleitfähigkeit von Blends aus Polybenzimidazolen und polymeren Sulfonsäuren (für eine wasserfreie Protonenleitung muß die Imidazolkomponente im molaren Überschuß vorliegen), dürfte, falls überhaupt existent, sehr gering sein, da die Beweglichkeit von Polybenzimidazolen, insbesondere wenn sich die Imidazolgruppen in der Polymerhauptkette befinden, viel geringer ist als die Beweglichkeit von Imidazol bzw. Pyrazol.

Alle sulfonierten Arylpolymere zeigen eine große Sprödigkeit bei Austrocknung, welche bei ihrem Einsatz in der Brennstoffzelle beispielsweise bei Lastwechselvorgängen auftreten kann. Außerdem ist die thermische Stabilität der sulfonierten Arylpolymere immer noch verbesserungswürdig. Zusammenfassend kann also gesagt werden, daß die Verringerung der Sprödigkeit und die weitere Erhöhung der thermischen Stabilität der sulfonierten Arylpolymerionomermembranen ein vorrangiges Ziel bei ihrer Weiterentwicklung für den Dauerbetrieb in PEM-Brennstoffzellen, PEM-Elektrolyse und anderen (Elektro)membranprozessen, bei denen die Membranen großen Belastungen ausgesetzt sind, sein muß.

Mit Hilfe der vorliegenden Erfindung werden Säure-Base-Polymerblends oder Säure-Base-Polymerblendmembranen hergestellt, die sich durch exzellente chemische, mechanische und thermische Stabilitäten auszeichnen und die zusammengesetzt sind aus:

- (1a) einem Kationenaustauscherpolymer gegebenenfalls mit Aryl- und/oder Hetarylpolymerhauptkette mit SO₃X-Gruppierungen (X=beliebiges Kation einschließlich Wasserstoff)
- oder aus:
- (1b) einem Anionenaustauscherpolymer mit quarternären Ammoniumgruppen, Pyridiniumgruppen, Imidazoliniumgruppen, Pyrazoliniumgruppen, Triazoliniumgruppen, Tetrazoliniumgruppen etc.

und

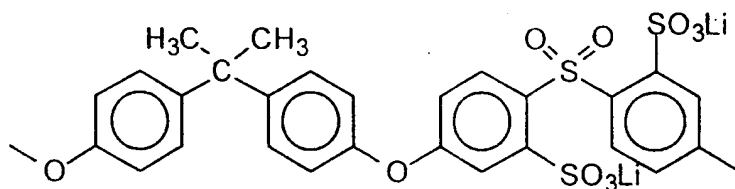
- (2) Benzimidazol, Imidazol und/oder andere heterocyclische, insbesondere heteroaromatische Stickstoff-haltige basische Baugruppen, insbesondere Oxazol-, Isooxazol-, Carbazol-, Indol-, Isoindol-, Thiazol-, Isothiazol-, Benzoxazol-, Benzthiazol-, Imidazolidin-, Indazol-, 1,2,3-Oxadiazol-, 1,2,3-Thiadiazol-, 1,2,4-Thiadiazol-, 1,2,3-Triazol-, Benzotriazol-, 1,2,4-Triazol-, Tetrazol-, Pyrrol-, Pyrrolidin-, Pyrazolgruppen enthaltenden Polymeren und gegebenenfalls (bei ternären Ionomerblendmembranen) außerdem:
- (3) anderen primären, sekundären oder tertiären basischen Stickstoff enthaltenden Polymeren wie Poly(4-vinylpyridin), Poly(2-vinylpyridin), Poly(4-vinylpyridin) oder Poly(2-vinylpyridin) enthaltenden (Block)copolymeren, Poly(sulfon-ortho-sulfon-diamin), Poly(sulfon-ortho-ether-diamin), Poly(anilin), Poly(ethylenimin).

Erfindungsgemäß sind also folgende Kombinationen:

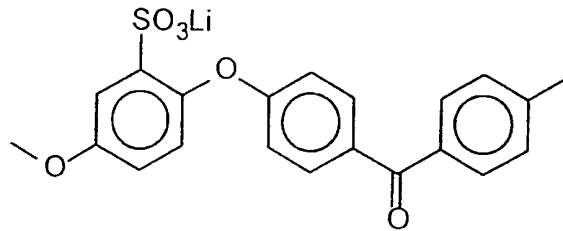
Binäre Blends: 1a-2 oder 1b-2

Ternäre Blends: 1a-2-3 oder 1b-2-3

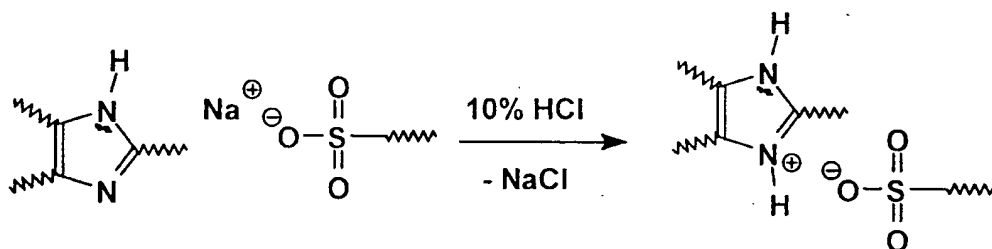
Es wurde nun überraschend festgestellt, daß bei der Mischung eines polymeren Sulfonsäuresalzes, beispielsweise Poly(ethersulfon-Lithiumsulfonat) der nachfolgenden Formel



- mit einer Sulfonatgruppen pro Wiederholungseinheit erhältlich nach Kerres, J.; Cui, W.; Reichle, S.: New sulfonated engineering polymers via the metalation route. I. Sulfonated poly(ethersulfone) PSU Udel® via metalation-sulfonation-oxidation Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry 34, 2421-2438 (1996) oder Poly(etheretherketon-Lithiumsulfonat) der nachfolgenden Formel



- 5 mit einer Sulfonatgruppe pro Wiederholungseinheit erhältlich nach Helmer-Metzmann et al. mit nur 3-25 Gewichtsprozent eines Polybenzimidazols PBI, Celazol®, eine ionenleitende Polymerblendmembran erhalten wird, die sich durch folgende Eigenschaften auszeichnet:
- 10 - eine starke Verbesserung der mechanischen Festigkeit gegenüber der jeweiligen reinen polymeren Sulfonsäure (dem jeweiligen polymeren Sulfonsäuresalz);
- wasserlösliche polymere Sulfonsäuresalze verlieren überraschenderweise
- 15 nach dem Zusammenmischen mit PBI ihre Wasserlöslichkeit aufgrund der Wechselwirkungen der Polymerketten der Blendkomponenten (Bildung von Wasserstoffbrücken-Bindungen).
- die Blends der polymeren Sulfonsäuren mit PBI weisen eine hohe
- 20 thermische Stabilität bereits bei überraschend geringen Gehalten von PBI im Blend (3-10%) auf, verursacht durch Protonenübertragung von der Sulfonsäure auf den basischen Polybenzimidazol-Stickstoff unter Polysalzbildung und durch die hohe thermische Stabilität des PBI.
- 25 Werden die Blends aus Sulfonsäuresalz und PBI in verdünnter Mineralsäure (z. B. 10% HCl oder 10% H₂SO₄) nachbehandelt, so entstehen durch Protonenübertragung auf den basischen Imidazol-N ionische Vernetzungsbrücken zwischen der sauren und der basischen Blendkomponente gemäß dem nachfolgenden Reaktionsschema



5 Diese ionischen Vernetzungsbrücken sind für die hohe thermische und mechanische Stabilität der erfindungsgemäßen Säure-Base-Blends verantwortlich.

Die wesentlichen Unterschiede der in der vorliegenden Erfindung beanspruchten Blends gegenüber der DE 196 32 285 sind:

- 10 • die erfindungsgemäßen Blends werden ausschließlich in wässrigem Medium eingesetzt, d. h. hier ist Wasser der Ampholyt (siehe die Anwendungsbeispiele, bei der die Protonenleitfähigkeit bzw. der Protonenwiderstand in 0,5-molarer wässriger HCl gemessen wurde).
- bei den erfindungsgemäßen Säure-Base-Blends fungiert das Imidazol, Benzimidazol oder andere basische N-haltige heterocyclische, insbesondere heteroaromatische Gruppen enthaltende Polymer ausschließlich als Base, d. h. es bildet durch Protonenübertragung von der Säurekomponente ionische Bindungen zu dieser aus. Wie IR-spektroskopische Messungen ergeben haben, dissoziiert das Proton vom Imidazolium-Kation in wässrigem Medium nicht mehr ab, da die Imidazolgruppierung eine starke Base ist (p_K^b etwa 9-10).
- bei den erfindungsgemäßen Säure-Base-Blends läuft die Protonenleitung ausschließlich über die Sulfonsäuregruppen der sauren Blendkomponente. Aus diesem Grunde werden in der vorliegenden Erfindung Säure-Base-Blends bevorzugt, die die saure Komponente im molaren Überschuß enthalten.
- 25 • Binäre Anionenaustauscher-Blends aus Imidazol enthaltenden Polymeren und aus Anionenaustauscherpolymeren und ternäre Blends werden in DE 196 32 285 A1 nicht offenbart. Insbesondere die Blends aus Imidazol enthaltenden Polymeren, polymeren Säuren und einem weiteren basischen Polymer sind sehr vielversprechend, da bei diesen Blends die mechanische und thermische Stabilität noch weiter verbessert werden kann.

Bei der Herstellung von ternären Ionomerblendmembranen aus:

- sulfoniertem PEEK/PSU
- Polybenzimidazol
- aminiertem PSU

5 wurde überraschenderweise festgestellt, daß diese Blends ebenfalls eine sehr gute mechanische Stabilität und eine hohe thermische Beständigkeit aufweisen.

Es ist möglich, auch PBI-haltige Anionenaustauscherpolymerblends und Anionenaustauscher-polymerblendmembranen herzustellen, wobei das PBI als mechanisch und thermisch stabilisierende Komponente fungiert:

- 10 - So kann PBI zusammen mit Poly(4-vinylpyridin) in einem dipolar-aprotischen Lösungsmittel gelöst werden. Der Polymerlösung wird danach ein Gemisch von monofunktionellen und difunktionellen Halogenalkanen (beispielsweise ein Gemisch von 1,6-Dijodhexan und 1-Jodhexan) hinzugefügt. Während des Abdampfens des Lösungsmittels findet eine Alkylierung des Pyridin-N zum
- 15 Pyridiniumsalz statt, unter teilweiser Vernetzung (durch die difunktionellen Halogenalkane, beispielsweise 1,6-Dijodhexan). Das Halogen-Anion verbleibt im entstandenen Anionenaustauscherpolymer als austauschbares Gegenion.
- Ein weiterer Typ Anionenaustauscherpolymerblendmembran kann durch gemeinsame Auflösung von Poly(N₁,N₃-Dimethylbenzimidazolium)-Jodid (11)
- 20 und Polybenzimidazol in einem dipolar-aprotischen Lösungsmittel wie z. B. DMAc, NMP oder DMSO und nachfolgender Abdampfung des Lösungsmittels bei erhöhter Temperatur hergestellt werden.

Beispiel 1:

- 25 Herstellung von Säure-Base-Blends aus sulfoniertem PEEK und PBI

10,067 g einer 20,16%igen Lösung von sulfoniertem Poly(etheretherketon) (Ionenaustauscherkapazität 1,8 meq SO₃H/g Polymer) und 26,8 g einer 1,875%igen Lösung von Polybenzimidazol CELAZOL® (Poly[2,2'-(m-phenylen)-5,5'-bibenzimidazol]) wurden in N-Methylpyrrolidon gemischt. Mit dieser Lösung

30 wurde auf einer Glasplatte ein ca.300 µm dicker Film ausgerakelt. Das Lösungsmittel wurde bei einer Temperatur von 120-140°C abgedampft. Die

Glasplatte mit dem dünnen Polymerfilm wurde in eine Wanne mit vollentsalztem Wasser gelegt. Dabei löst sich der Film von der Glasplatte. Die Membran wurde bei Temperaturen von 60-80°C zuerst 24 h in 8%iger HCl und dann 24 h bei Temperaturen von 20-80°C in vollentsalztem Wasser nachbehandelt.

5

Charakterisierungsergebnisse:

Ionenaustauscherkapazität:	1,06 meq SO ₃ H/g Polymer
Dicke:	20 µm
Quellung (H ₂ O, RT, H ⁺ -Form):	22,8%
10 Flächenwiderstand (RT, H ⁺ -Form):	0,116 Ωcm ² (gemessen in 0,5 N HCl)
spezif. Widerstand (RT, H ⁺ -Form):	58,125 Ωcm
thermische Stabilität (aus DSC, TGA):	Beginn Zersetzung: ≈350°C (Bedingungen: Luft, Aufheizrate 15 20°C/min)

Beispiel 2:

Herstellung von Säure-Base-Blends aus sulfoniertem PSU und PBI

20

Das PBI und das sulfonierte PSU Udel in der SO₃Li-Form wurden zu einer homogenen Lösung vereinigt (Daten sh. Tab. 1). Mit dieser Lösung wurde auf einer Glasplatte ein ca.300 µm dicker Film ausgerakelt. Das Lösungsmittel wurde bei einer Temperatur von 120-140°C abgedampft. Die Glasplatte mit dem dünnen Polymerfilm wurde in eine Wanne mit vollentsalztem Wasser gelegt. Dabei löste sich der Film von der Glasplatte. Die Membran wurde bei Temperaturen von 60-80°C zuerst 24 h in 8%iger HCl und dann 24 h bei Temperaturen von 20-80°C in vollentsalztem Wasser nachbehandelt.

25

30

Tab.1: Daten der Herstellung und Charakterisierung von Blendmembranen aus sulfoniertem PSU und dem Polybenzimidazol PBI Poly[2,2'-(m-phenylen)-5,5'-

bibenzimidazol]

Membran [Nr]	Menge PBI [g]	Menge PSU [g]	PBI-Gehalt Membran [Gew%]	Kapazität $\frac{\text{meq SO}_3\text{H}}{\text{g Polymer}}$	Quellung [%]	$R_a^{H^+}$ [Ωcm^2]	$R_{sp}^{H^+}$ [Ωcm]
58*	0,25¥	2,7	8,5	2,087	118	0,107	6,56
60*	0,357****	1,428	20	1,068	30,8	0,178	46,78
61*	0,357†	2,023	15	1,457	43,26	0,074	16,5
62*	0,357_	3,213	10	1,842	107,5	0,061	6,65
68*	0,357	1,071	25	0,83	17,26	0,497	292,35
57**	0,25	2,25***	10	0,46	8,75	0,718	194,05
69**	0,357#	7,14	5	1,12	14,56	0,119	51,85

¥ in 13,75 g NMP gelöst

5 * mit wasserlöslichem PSU, Kapazität 2,5 meq SO₃H/g

** mit wasserunlöslichem PSU, Kapazität 1,6 meq/g

*** als 15 Gew%ige Lösung in NMP

**** als 1,785 Gew%ige Lösung

† als 1,785 Gew%ige Lösung, zusätzliche Addition von 6,557 g NMP

10 _ als 1,785 Gew%ige Lösung, zusätzliche Addition von 19,647 g NMP

als 1,785 Gew%ige Lösung, zusätzliche Addition von 50 g NMP

Beispiel 3:

Herstellung eines ternären Säure-Base-Blends aus sulfoniertem PEEK, PBI und
15 aminiertem PSU

22,5 g einer 20 Gew%igen Lösung von sulfoniertem Poly(etheretherketon)
(Ionenaustauscherkapazität 1,9 meq SO₃H/g Polymer) wurden in DMAc mit 10 g
einer 6,4 Gew%igen Lösung von Polybenzimidazol PBI CELAZOL® (Poly[2,2'-(m-
20 phenylen)-5,5'-bibenzimidazol] in DMAc (PBI-Lösung mit Zusatz von LiCl)
gemischt. Danach wurde der Polymerlösung noch 10 g einer 15 Gew%igen

Lösung von Poly(sulfon-ortho-sulfon-diamin) in NMP hinzugefügt und bis zur Homogenisierung gerührt. Mit dieser Lösung wurde auf einer Glasplatte ein ca. 400 µm dicker Film ausgerakelt. Das Lösungsmittel wurde bei einer Temperatur von 120-140°C abgedampft. Die Glasplatte mit dem dünnen Polymerfilm wurde in eine Wanne mit vollentsalztem Wasser gelegt. Dabei löste sich der Film von der Glasplatte. Die Membran wurde bei Temperaturen von 60-80°C zuerst 24 h in 8%iger HCl und dann 24 h bei Temperaturen von 20-80°C in vollentsalztem Wasser nachbehandelt.

10 Charakterisierungsergebnisse:

Ionenaustauscherkapazität: 0,93 meq SO₃H/g Polymer

Dicke: 54 µm

Quellung (H₂O, RT, H⁺-Form): 25,6%

Flächenwiderstand (RT, H⁺-Form): 0,62 Ωcm² (gemessen in 0,5 N HCl)

15

spezif. Widerstand (RT, H⁺-Form): 114,82 Ωcm

thermische Stabilität (aus DSC, TGA): Beginn Zersetzung ≈ 300°C
(Bedingungen: Luft, Aufheizrate 5°C/min)

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Herstellung von Säure-Base-Polymerblends oder Säure-Base-Polymerblendmembranen, dadurch gekennzeichnet, daß man Lösungen
 5 von polymeren Sulfonsäuren oder Sulfonsäuresalzen, polymeren Phosphonsäuren oder Phosphonsäuresalzen und/oder polymeren Carbonsäuren oder Carbonsäuresalzen und einem Imidazol, Benzimidazol- und/oder andere heterocyclische, insbesondere heteroaromatische Stickstoff-haltige basische Baugruppen wie Oxazol-, Isooxazol-, Carbazol-, Indol-, Isoindol-, Thiazol-,
 10 Isothiazol-, Benzoxazol-, Benzthiazol-, Imidazolidin-, Indazol-, 1,2,3-Oxadiazol-, 1,2,3-Thiadiazol-, 1,2,4-Thiadiazol-, 1,2,3-Triazol-, Benzotriazol-, 1,2,4-Triazol-, Tetrazol-, Pyrrol-, Pyrrolidin-, Pyrrazolgruppen enthaltenden Polymer ggf. unter Addition von LiCl in dipolar-aprotischen Lösungsmitteln umsetzt und aus den Lösungen das Lösungsmittel verdampft.

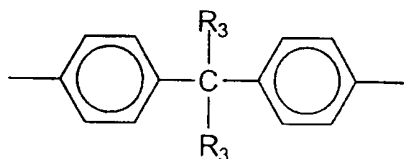
15

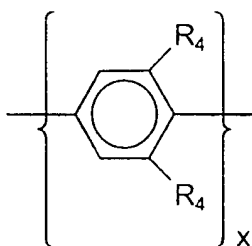
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die polymeren Sulfonsäuren-, Phosphonsäuren- und/oder Carbonsäuren oder Salze die ausgewählt sind aus Polyetheretherketonen, Polyethersulfonen, Polyphenylsulfonen, Polyphenylensulfiden und/oder Polyphenylenoxiden.

20

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man polymere Sulfonsäure-, Phosphonsäure- und/oder Carbonsäuresalze ausgewählt aus Polymeren die als Reptiereinheit aromatische Kern-Stukturen der Formeln R_1 oder R_2 aufweisen, wobei

25

(R₁)

(R₂)

wobei

R₃ für Wasserstoff, Trifluormethyl oder C_nH_{2n+1}, mit n = 1 bis 10, insbesondere

5 Methyl

R₄ für Wasserstoff, C_nH_{2n+1} mit n = 1 bis 10, insbesondere Methyl oder Phenyl und

x für 1, 2 oder 3 steht,

die über Brückengruppen R₅, R₆, R₇ oder R₈ verknüpft sind, wobeiR₅ für -O- und10 R₆ für -SO₂-,R₇ für $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}- \end{array}$ undR₈ für -S- stehen

insbesondere,

Poly(etheretherketone) mit ([R₅-R₂-R₅-R₂-R₇]_n; x = 1, R₄=H)15 Poly(ethersulfone) ([R₁-R₅-R₂-R₆-R₂-R₅]_n; R₂: x=1, R₄=H),Poly(ethersulfone) ([R₂-R₆-R₂-R₅]_n; R₂: x=1, R₄=H),Poly(phenylsulfone) ([R₂]₂-R₅-R₂-R₆-R₂]_n; R₂: x=2, R₄=H),Polyetherethersulfone ([R₅-R₂-R₅-R₂-R₆]_n-[R₅-R₂-R₆-R₂]_m; R₂: x=1, R₄=H, $\frac{n}{m}=0,18$),Poly(phenylensulfide) ([R₂-R₈]_n; R₂: x=1, R₄=H) und/oder20 Poly(phenylenoxide) ([R₂-R₅]_n; R₄=CH₃) mit den Imidazolgruppen oder Benzimidazolgruppen enthaltenden Polymeren umgesetzt.

4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man zuerst eine polymere Sulfonsäure, Phosphonsäure und/oder Carbonsäure in einem dipolar-aprotischen Lösungsmittel auflöst, eine dem Gehalt an Säuregruppen äquivalente Menge eines primären, sekundären oder tertiären Amins zufügt, der Lösung danach ein festes oder in einem dipolar-aprotischen

25

Lösungsmittel gelöstes Polymer zusetzt, das Imidazolgruppen oder Benzimidazolgruppen und/oder heterocyclische, insbesondere heteroaromatische Stickstoff-haltige basische Baugruppen gemäß Anspruch 1 aufweist, und dieses Polymer auch in der Lösung auflöst.

5

5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man der Lösung aus polymerer Sulfonsäure oder polymerem Sulfonsäuresalz, polymerer Phosphonsäure oder polymerem Phosphonsäuresalz, polymerer Carbonsäure oder polymerem Carbonsäuresalz und Imidazolgruppen oder Benzimidazolgruppen und/oder andere heterocyclische, insbesondere heteroaromatische Stickstoff-haltige basische Baugruppen enthaltendem Polymer gemäß Anspruch 1 ein weiteres Polymer zusetzt, welches primäre, sekundäre oder tertiäre basische Stickstoffgruppen aufweist und dieses Polymer in der Lösung auflöst.

15

6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man die SO_3H -, PO_3H_2 - oder COOH -Form der Blends durch Nachbehandlung des Blendpolymers oder der Blendpolymermembran in verdünnten Mineralsäuren bei Temperaturen von 20 bis 80 °C herstellt.

20

7. Säure-Base-Polymerblends oder Säure-Base-Polymerblendmembranen, erhältlich nach einem Verfahren nach den Ansprüchen 1-6.

8. Verfahren zur Herstellung von Anionenaustauscher-Blendpolymeren oder Anionenaustauscher-Blendpolymermembranen, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Anionenaustauscherpolymer oder seine tertiäre basische Stickstoffgruppen enthaltende Vorstufe in einem dipolar-aprotischen Lösungsmittel auflöst, dann ein Imidazolgruppen oder Benzimidazolgruppen enthaltendes Polymer oder seine Lösung in einem dipolar-aprotischen Lösungsmittel hinzufügt, dann eine niedermolekulare Monohalogen- und/oder Dihalogenverbindung zur Lösung hinzufügt, und aus diesen Lösungen das Lösungsmittel gegebenenfalls bei erhöhter Temperatur und gegebenenfalls bei erniedrigtem Druck verdampft.

9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß die

35

Stickstoffgruppen enthaltende Vorstufe ausgewählt ist aus Poly(4-vinylpyridin), Poly(2-vinylpyridin), Poly(ethersulfon-ortho-sulfon-dialkylamin), Poly(ethersulfon-ortho-sulfon-alkylamin), Poly(ethersulfon-ortho-ether-dialkylamin) und/oder Poly(ethersulfon-ortho-ether-alkylamin).

5

10. Verfahren nach Anspruch 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Anionenaustauscherpolymer oder seine Halogenmethylgruppen -CH₂-Hal enthaltende Vorstufe, insbesondere chlormethyliertes Polystyrol in einem dipolaraprotischen Lösungsmittel auflöst, dann ein Imidazolgruppen oder Benzimidazolgruppen enthaltendes Polymer oder seine Lösung in einem dipolaraprotischen Lösungsmittel hinzufügt, dann ein niedermolekulares tertiäres Amin und/oder Diamin zur Lösung hinzufügt.

10

11. Verfahren nach den Ansprüchen 8 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß man in den binären Polymerlösungen vor der Lösungsmittelabdampfung noch ein drittes Polymer auflöst.

15

12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß das dritte Polymer ein Aryl-Hauptkettenpolymer ist, welches die in Anspruch 2 aufgeführten Reptiereinheiten aufweist und das primäre Aminogruppen trägt.

20

13. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß man als Benzimidazolgruppen enthaltendes Polymer Poly[(2,2'-m-phenylen)-5,5'-bibenzimidazol] einsetzt.

25

14. Anionenaustauscher-Blendpolymere oder Anionenaustauscher-Blendpolymermembranen, erhältlich nach einem Verfahren nach den Ansprüchen 7 bis 12.

15. Blendpolymere und Blendpolymermembranen, erhältlich nach einem Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 14.

30

16. Verwendung von Säure-Base-Polymerblends nach den Ansprüchen 1 bis

15 in Form dünner Folien (Membranen) als protonenleitender Elektrolyt in Membranbrennstoffzellen (H₂-Polymerelektrolytbrennstoffzellen oder Direkt-methanolbrennstoffzellen), in der Polymerelektrolytmembran(PEM)-Elektrolyse, in der wässrigen oder nichtwässrigen Elektrodialyse oder in der Diffusionsdialyse
5 eingesetzt werden.

17. Verwendung von Säure-Base-Polymerblends nach den Ansprüchen 1 bis 15 in Form dünner Folien (Membranen) oder in Form von Hohlfasern in der Pervaporation, Perstraktion, Gastrennung, Dialyse, Ultrafiltration, Nanofiltration
10 oder Umkehrosmose.